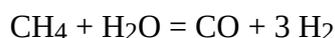


METHANOL 2014

Matières premières : le méthanol est, dans le monde en 2013, principalement, à 58,2 %, synthétisé à partir du [gaz naturel](#), à 31,1 % à partir du [charbon](#), à 8,7 % à partir du gaz de cokerie et à 1,7 % à partir de [pétrole](#). En Chine, en 2014, 63 % de la production provient du [charbon](#), 19 % du [gaz de cokerie](#) et 18 % du [gaz naturel](#). Les unités de production sont situées à proximité des gisements de gaz naturel, des gazoducs ou, en Chine, des mines de charbon.

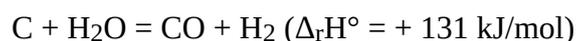
FABRICATION INDUSTRIELLE

- Dans un premier temps, le gaz naturel subit un [reformage catalytique](#) en présence de vapeur d'[eau](#). Le bilan des transformations est résumé par l'équilibre suivant qui donne le gaz de synthèse :



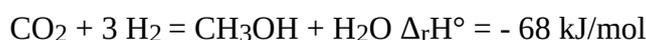
Ce reformage étant la principale source de [dihydrogène](#), il est approfondi dans le chapitre consacré à ce gaz.

Lorsque le gaz naturel est remplacé par le [charbon](#), comme cela est principalement le cas en Chine, la gazéification du charbon permet d'obtenir du gaz de synthèse selon la réaction suivante :



Cette réaction qui permettait, avant le développement de l'utilisation du [gaz naturel](#), d'obtenir le gaz de ville, appelé également gaz à l'eau ou [gaz manufacturé](#), est ainsi de nouveau mise en œuvre à grande échelle, en particulier en Chine. Depuis 1983, aux Etats-Unis, [Eastman](#) produit ainsi du gaz de synthèse destiné à la synthèse de méthanol, à Kingsport, dans le Tennessee avec une capacité de production de 165 000 t/an.

- Le [gaz de synthèse](#), obtenu à partir du gaz naturel, vers 830°C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : [H₂](#) (72 %), [CO](#) (13 %), [CO₂](#) (8 %), impuretés (eau, [méthane](#)). Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de [cuivre](#) et de [zinc](#) sur [alumine](#) (durée de vie de 3 ans) :



Les réactions étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel par une trempe (introduction de [diazote](#) froid dans le réacteur).

- Le mélange final contient 75 % de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle).

Les capacités de production des usines les plus modernes peuvent atteindre 5 400 t/jour.

Biométhanol :

Du bio-méthanol peut être produit à partir de diverses sources, par exemple le [biogaz](#) ou les liqueurs noires de l'industrie papetière mais la source la plus importante, exploitée commercialement, est

actuellement la [glycérine](#) (C₃H₅(OH)₃). La société [Bio MCN](#) produit, à partir de glycérine brute, sous produit de la fabrication de [biodiesel](#), du méthanol, à Delfzijl, aux Pays Bas avec une capacité de production de 440 000 t/an. La glycérine brute est purifiée, puis craquée pour donner du gaz de synthèse qui est converti en méthanol. En juin 2015, l'usine de production de méthanol a été achetée par [OCI](#).

En Islande, [Carbon Recycling International](#) (CRI) produit du biométhanol, 4 000 t/an, à partir d'émissions géothermiques de [dioxyde de carbone](#) et de [dihydrogène](#) produit par électrolyse de l'[eau](#). Ce procédé est intéressant lorsque l'[électricité](#) est produite à bas coût, comme cela est le cas en Islande grâce à la [géothermie](#).

Au Canada, la société [Enerkem](#), a construit, à Edmonton, en Alberta, une usine de fabrication de biométhanol à partir de déchets urbains, avec une capacité de production, prévue fin 2015, de 30 000 t/an. Une usine de démonstration est en fonctionnement, depuis 2009, à Westbury, au Québec, avec une capacité de production de 4 000 t/an.

En Suède, la société [Chemrec](#), construit, à Pitea, une usine de gazéification des liqueurs noires sous-produites par l'industrie papetière, destinée à produire du méthanol transformé en diméthyléther, avec une capacité de production de 140 000 t/an de biométhanol.

PRODUCTIONS : capacités annuelles de production, en 2014, exprimées en milliers de t/an.
Monde : 109 838.

Chine	59 558	Malaisie	2 490
Arabie Saoudite	7 390	Venezuela	2 370
Trinidad et Tobago	6 610	Etats-Unis	2 365
Iran	5 144	Nouvelle Zélande	2 200
Russie	4 118	Oman	2 095

Source : MMSA

En 2014, la production mondiale est de 72,607 millions de t dont 36,751 millions de t en Chine, 6,319 millions de t en Arabie Saoudite, 5,481 millions de t par Trinidad et Tobago, 3,289 millions de t en Russie, 3,183 millions de t en Iran, 2,326 millions de t aux Etats-Unis, 2,013 millions de t en Nouvelle Zélande, 1,751 million de t en Oman, 1,478 million de t en Malaisie.

En 2014, la production de l'Union européenne est de 1,2 million de t dont 993 429 t en Allemagne.

En dehors de la Chine, les principaux pays producteurs sont les plus importants pays producteurs de [gaz naturel](#) (Arabie Saoudite, Iran, Russie...). Depuis le développement de la production de gaz de schiste aux Etats-Unis, on assiste à un retour de la production dans ce pays avec diverses usines en construction ou qui redémarrent avec des capacités de production qui pourraient atteindre 4,85 millions de t en 2016.

Commerce international : il a porté, en 2014, sur 24,2 millions de t.

Principaux pays exportateurs, en 2014, en milliers de t :

- Trinidad & Tobago : 5 525,
- Arabie Saoudite : 4 377,
- Iran : 2 800,
- Nouvelle Zélande : 2 025,

- Oman : 1 719,
- Russie : 1 522.

Principaux pays importateurs, en 2014, en milliers de t :

- Europe : 5 797,
- Etats-Unis : 4 858,
- Chine : 4 332 à 38 % d'Iran, 17 % d'Arabie Saoudite, 14 % d'Oman, 9 % de Nouvelle Zélande,
- Japon : 1 784,
- Inde : 1 596,
- Corée du Sud : 1 562.

Principaux producteurs : en milliers de t de capacités annuelles de production, hors sociétés chinoises :

Methanex (Canada), en 2016	8 000	Sabic (Arabie Saoudite)	3 070
Methanol Holdings (MHTM) (Trinidad)	4 100	Petronas (Malaisie)	2 490
Zagros (Iran)	3 400	Mitsubishi Gas Chemical (Japon)	2 000

Source : rapports des sociétés

A partir de gaz naturel, [Methanex](#) a produit, en 2014, 4,853 millions de t de méthanol, avec, en 2016, une capacité de production de 8 millions de t/an :

- En Nouvelle Zélande, à Motunui et Waitara Valley, avec une capacité de production de 2,43 millions de t/an et une production, en 2014, de 2,196 millions de t.
- A Trinidad et Tobago avec les sociétés Titan et à 63,1 % Atlas et des capacités respectives de production de 875 000 t/an et 1,125 million de t/an et une production, en 2014, respectivement de 664 000 t et 907 000 t.
- En Egypte, à Damiette, avec 50 % de la société EMethanex et une capacité propre de production de 630 000 t/an et une production, en 2014, de 416 000 t.
- Au Chili, à Punta Arenas, avec une capacité de production nominale de 1,72 million de t/an mais effective de 400 000 t/an et une production, en 2014, de 165 000 t. Les unités de production fonctionnant à partir de gaz naturel argentin, les difficultés d'approvisionnement ont entraîné, en partie, leur migration aux Etats-Unis.
- Au Canada, dans la province d'Alberta, à Medecine Hat, avec une capacité de production de 560 000 t/an et une production, en 2014, de 505 000 t.
- Aux Etats-Unis, à Geismar, en Louisiane, avec une capacité de production de 2 millions de t/an issue du redéploiement d'unités de production chiliennes. Les deux unités de production sont devenues opérationnelles en janvier et décembre 2015.

[Methanol Holdings \(MHTM\) \(Trinidad\)](#), possède 5 unités de production à Point Lisas, avec une capacité de production de 4,1 millions de t/an.

[Zagros \(Iran\)](#), possède une capacité de production de 3,4 millions de t/an, à Assaluyed.

[Mitsubishi Gas Chemical](#) possède des capacités de production de 2 millions de t/an en participant à des joints venture à Brunei (50 %), avec 850 000 t/an de capacité totale, à Jubail, en Arabie Saoudite, dans Saudi Methanol Company (23,5 %), avec 5 millions de t/an de capacité totale et à Jose, au Venezuela, dans 23,75 % de Metor, avec 1,6 million de t/an de capacité totale.

[OCI](#), produit du méthanol, aux Etats-Unis, à Beaumont, au Texas, avec une capacité qui a été portée à 912 500 t/an en 2015 et une production, en 2014 de 617 000 t. A acquis, en juin 2015, l'usine de biométhanol de la société [Bio MCN](#) située à Delfzijl, aux Pays Bas, avec une capacité de production de 440 000 t/an à partir de glycérol et construit, sur le site de Beaumont, au Texas, une nouvelle usine, Natgasoline, qui devrait être opérationnelle, fin 2016, avec une capacité de production de 1,75 million de t/an.

SITUATION FRANCAISE : en 2014.

- La France ne produit pas de méthanol.
- Exportations : 22 195 t à 82 % vers la Turquie, 4 % vers l'Allemagne, 4 % vers la Suisse.
- Importations : 665 317 t à 31 % d'Égypte, 31 % de Trinidad et Tobago, 14 % de Belgique.

UTILISATIONS :

Consommation : dans le monde, en 2014 : 72,571 millions de tonnes :

Répartition de la consommation, en 2014 :

Asie	72 %	Moyen-Orient	4 %
Amérique du Nord	10 %	Amérique du Sud	2 %
Europe	10 %		

Source : MMSA

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2014

Formaldéhyde	28,2 %	Diméthyléther	6,7 %
Additif ou substitut à l'essence	15,3 %	Dichlorométhane	2,9 %
MTBE	13,3 %	Méthacrylate de méthyle	2,3 %
Source d'oléfines	12,6 %	Méthylamines	2,0 %
Acide acétique	8,3 %	Biodiesel	1,6 %

Source : MMSA

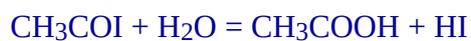
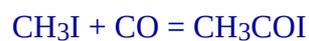
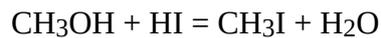
- Le méthanal ([formaldéhyde](#)) est actuellement le principal débouché du méthanol, mais ce dernier est de plus en plus utilisé dans les [carburants](#), soit directement, soit après transformation en méthyltertiobutyléther ([MTBE](#)). En Chine, en 2011, la consommation dans les carburants a été de 7 millions de t, le carburant le plus utilisé, M15, contenant 15 % de méthanol.

- Le [formaldéhyde](#), est principalement commercialisé sous forme de formol, solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde. C'est un constituant des colles urée-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde destinées à la fabrication du contre-plaqué, des panneaux de particules...

- La production d'alcènes ou oléfines ([éthylène](#), [propylène](#)...) à partir de méthanol se développe en Chine, ce pays, riche en [charbon](#) mais relativement pauvre en ressources pétrolières produit ainsi des oléfines à partir de charbon en passant par la production de méthanol. Le procédé MTO (Methanol-To-Olefins) développé par [Honeywell UOP](#) et [Ineos](#) permet à partir de méthanol de

produire des oléfines à l'aide d'un catalyseur silico-alumino-phosphate (SAPHO-34). Le rendement en éthylène (C2) et propylène (C3) peut être augmenté jusqu'à 89 % à l'aide du procédé OCP (Olefin Cracking Process), développé par [Total](#) et UOP, de craquage des oléfines plus lourdes (de C4 à C6) en C2 et C3. Une unité de démonstration a été construite par Total, en 2008, à Feluy en Belgique, permettant à partir du méthanol d'obtenir du polyéthylène et du polypropylène en passant par l'éthylène et le propylène. En 2015, 13 usines sont en fonctionnement en Chine.

- L'acide acétique (CH₃COOH) est principalement formé par carbonylation du méthanol, en trois étapes, en passant par la formation d'iodométhane. La carbonylation est catalysée par des catalyseurs au [rhodium](#), dans le procédé Monsanto ou à l'[iridium](#) plus récemment.



Il est utilisé pour synthétiser l'acétate de vinyle, l'anhydride acétique, l'acide téréphtalique et le téréphtalate de diméthyle destiné à fabriquer le polyéthylènetéréphtalate (PET)...

- Le diméthyléther (CH₃OCH₃) peut entrer, jusqu'à 20 %, dans le gaz de pétrole liquéfié (butane et propane). Il est produit par déshydratation du méthanol selon la réaction :



- Le méthanol est utilisé dans des piles à combustible. En 2014, la consommation mondiale dans ce secteur est de 8 000 t. Il existe deux types de piles :

- Les piles RMFC (Reformed Methanol Fuel Cell) où le méthanol est reformé pour produire le dihydrogène qui alimentera la pile.
- Les piles DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) où le méthanol est directement oxydé dans le cœur de la pile et ne nécessite pas d'être reformé.

Contrairement au [dihydrogène](#), le méthanol, liquide à température ambiante, constitue un moyen simple et efficace de stockage de l'énergie.

- Parmi les autres débouchés, on peut citer la fabrication du formiate de méthyle, de méthylamines, du [méthyl mercaptan](#), du [biodiesel](#) par transestérification qui par ailleurs produit de la [glycérine](#) qui peut être transformée à son tour en biométhanol...

- Le méthanol est utilisé pour aider à la dénitrification des [eaux](#) usées avant leur rejet dans l'environnement. Il accélère l'activité des bactéries anaérobies des stations d'épuration qui transforment les ions nitrate en [diazote](#).

- L'alcool à brûler contient, outre environ 90 % d'éthanol, de 5 à 10 % de méthanol, destiné à le dénaturer.

TOXICITÉ :

Le méthanol est un composé classé toxique (pictogramme T) : la dose létale (DL₅₀) est comprise entre 6 et 14 g/kg de divers animaux (rat, chat, chien...) par voie orale et de 16 g/kg de lapin par

voie cutanée. Une absorption de 100 à 250 mL peut-être mortelle pour l'homme, bien que des cas de mort soient survenus pour moins de 30 mL. Une absorption moindre peut causer la cécité.

Le méthanol étant volatil, il faut se protéger de ses vapeurs dont la concentration létale (CL₅₀) est de 65 000 ppm (sur le rat). La valeur moyenne limite d'exposition (VME) est de 200 ppm et la valeur limite d'exposition (VLE) est de 1 000 ppm, valeurs inférieures au seuil de détection olfactif qui est d'environ 2 000 ppm.

En France, le méthanol est généralement dénaturé avec 3,5 % d'un mélange complexe (obtenu par carbonisation du bois et contenant 65 % de méthanol, des cétones et diverses impuretés) et 1 % de 2-propanol qui donnent un goût et une odeur désagréables.